

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-211324

(43)Date of publication of application : 11.08.1995

(51)Int.CI.

H01M 4/86  
C10C 3/02  
H01M 4/88  
H01M 4/92  
H01M 8/02  
H01M 8/08  
// C08L 27/12

(21)Application number : 06-019916

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.1994

(72)Inventor : MAEDA TOSHIYUKI

TAJIRI HIROYUKI

OKADA OSAMU

## (54) ELECTRODE CATALYST COMPOSITION, ELECTRODE MATERIAL, AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To retard drop in water repellency in a catalyst layer, stably maintain a three-phase interface in the catalyst layer for a long period of time, and lengthen the life of the catalyst layer in a fuel cell.

**CONSTITUTION:** An electrode catalyst layer containing conductive powder such as carbon black on which a platinum catalyst is supported, a powdery binding resin having water repellency such as polytetrafluoroethylene(PTFE), and pitch fluoride is formed on a conductive base material. Pitch fluoride, different from fluororesin such as PTFE, has low melt viscosity, is soluble in a fluorine base solvent, and has higher water repellency than PTFE. Pitch fluoride can uniformly be permeated and diffused in the catalyst layer by baking the powdery pitch fluoride or impregnating a pitch fluoride solution, and a uniform three-phase interface is formed.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-211324

(43)公開日 平成7年(1995)8月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/86	H			
C 10 C 3/02	Z 6958-4H			
H 01 M 4/88	K			
	H			
4/92				

審査請求 未請求 請求項の数14 FD (全 9 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平6-19916	(71)出願人 000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22)出願日 平成6年(1994)1月19日	(72)発明者 前田 俊之 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
	(72)発明者 田尻 博幸 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
	(72)発明者 岡田 治 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
	(74)代理人 弁理士 鍾田 充生 (外1名)

(54)【発明の名称】電極触媒組成物、電極材およびその製造方法

## (57)【要約】

【目的】触媒層の撥水性の低下を抑制し、触媒層における三相界面を長期間に亘り安定に維持し、燃料電池における触媒層を長寿命化する。

【構成】導電性基材に、白金触媒を担持した導電性カーボンブラックなどの導電性粉粒体、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などの撥水性を有する粉粒状接着性樹脂、およびフッ化ビッチを含む電極触媒層を形成する。フッ化ビッチは、PTFEなどのフッ素樹脂と異なり、溶融粘度が小さく、フッソ系溶媒などに可溶であるとともに、PTFEよりも撥水性が高い。そのため、粉粒状フッ化ビッチの加熱焼成、フッ化ビッチの溶液による含浸などにより、フッ化ビッチを触媒層に均一に浸透拡散させることができ、均一な三相界面を形成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒成分、導電性粉粒体、およびフッ化ピッチを含む電極触媒組成物。

【請求項2】さらに、撥水性を有する粉粒状結着性樹脂を含む請求項1記載の電極触媒組成物。

【請求項3】結着性樹脂が、フッ素樹脂である請求項2記載の電極触媒組成物。

【請求項4】フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、またはテトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体である請求項3記載の電極触媒組成物。

【請求項5】フッ化ピッチが固体状粉粒体である請求項1又は2記載の電極触媒組成物。

【請求項6】30°Cにおいて水に対する接触角が110°以上であるフッ化ピッチを含む請求項1又は2記載の電極触媒組成物。

【請求項7】触媒組成物全体に対して、白金族触媒成分を担持する導電性炭素粉粒体10~80重量%、撥水性を有する粉粒状結着性樹脂5~60重量%、及び30°Cにおいて水に対する接触角120°以上のフッ化ピッチ0.1~50重量%を含む請求項1又は2記載の電極触媒組成物。

【請求項8】導電性基材に、請求項1又は2記載の組成物を含む触媒層が形成されている電極材。

【請求項9】多孔質導電性基材の一方の面に、触媒成分、導電性炭素粉粒体、撥水性を有する粉粒状結着性樹脂、および30°Cにおいて水に対する接触角110°以上のフッ化ピッチを含む触媒層が形成されている請求項8記載の電極材。

【請求項10】導電性基材に、請求項1又は2記載の組成物を含む触媒層を形成する電極材の製造方法。

【請求項11】多孔質導電性基材に、触媒成分が担持された導電性炭素粉粒体、撥水性を有する粉粒状結着性樹脂およびフッ化ピッチを含む層を形成し、ガス拡散電極材を製造する請求項10記載の方法。

【請求項12】多孔質導電性基材に、触媒成分が担持された導電性炭素粉粒体および撥水性を有する粉粒状結着性樹脂を含む層を形成し、フッ化ピッチで処理し、ガス拡散電極材を製造する請求項10記載の方法。

【請求項13】触媒成分が担持された導電性炭素粉粒体および撥水性を有する粉粒状結着性樹脂を含む層を形成し、熱処理した後、フッ化ピッチで処理する請求項12記載の方法。

【請求項14】触媒層を形成した後、200°C以上の温度で熱処理する請求項10~13のいずれかの項に記載の電極材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リン酸型などの燃料電

池用電極の触媒層を形成する上で有用な電極触媒組成物、この組成物を用いた電極材とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は公害物質の発生が極めて少なく、騒音発生源も少ないという利点を有する。燃料電池のうちリン酸型燃料電池は、電解液の両側に、触媒層を形成したポーラスな陰極と陽極を設けて単位セルを構成し、各単位セルをセパレータを介して積層した構造を有する。前記陰極および陽極には、通常、ガス流路を形成するため、切削加工などにより溝が形成されている。

【0003】前記触媒層は、電気エネルギーへの変換効率に大きな影響を及ぼすため、触媒組成物に関して種々の提案がなされている。例えば、特開昭57-168473号公報には、導電性基材上に、白金触媒を担持した導電性超微粒子（アセチレンブラック）とこの超微粒子中の最大粒子の体積の10<sup>5</sup>倍以上の体積を有する導電性物質（黒鉛粒子）を含む混合物層を有する燃料電池電極が開示されている。特開昭61-225768号公報には、撥水層をガス側に配置したガス拡散電極において、撥水層をフッ素樹脂で結合された撥水性の異なるカーボン粉末の混合体（例えば、グラファイトと活性炭など）で構成した燃料電池のガス拡散電極が開示されている。

【0004】特開昭59-157963号公報には、ポリテトラフルオロエチレンを含浸し、370~430°Cで熱処理した多孔質基材を用いた燃料電池用空気極が開示されている。この先行文献には、前記熱処理によりポリテトラフルオロエチレンの溶融粘度を低下させ、均一な撥水性を発現させることができるので、前記空気極が、メタノールを液体燃料とする燃料電池の電極として有用であると記載されている。また、特開昭57-30270号公報には、カーボンブラックなどの導電性物質粉末、粉末状ポリテトラフルオロエチレンおよび繊維状ポリテトラフルオロエチレンを含む多孔質構造体からなるガス拡散電極用材料が開示されている。

【0005】さらに、特開平1-292755号公報には、多孔質基材上に、白金触媒を担持した粉末、フッ素樹脂、および分散媒を含む混合物を用いて触媒層を形成する方法が開示されている。

【0006】このように、触媒層は、通常、多孔質電極基材に、白金触媒を担持した導電性カーボンブラック、粉粒状ポリテトラフルオロエチレンを含む組成物を塗布し、加熱焼成してポリテトラフルオロエチレンを結着させて形成されている。このような触媒層を備えた燃料電池の触媒層には、触媒相-燃料ガス相-電解質相で構成された三相界面が存在する。しかし、ポリテトラフルオロエチレンなどの粉粒状フッ素樹脂を含む触媒層を焼成すると、フッ素樹脂の溶融粘度が高いため、触媒層の細孔内の触媒や導電性カーボンブラックの表面にフッ素樹

脂を確実に到達させることができない。粉粒状フッ素樹脂による撥水部と非撥水部とが極在化する。そのため、細孔や流路（通路）を有する触媒層に高い撥水性を均一に付与することができず、均一で微細な細孔や流路（通路）により三相成分の接触効率を高めることができない。

【0007】そして、燃料電池を運転すると、発電当初は、ポリテトラフルオロエチレンおよびカーボンブラック表面の撥水性により、燃料ガス、電解液および白金触媒により形成される三相界面が維持され、一定電流密度での電圧は高い。しかし、運転時間が長くなるにつれて、ポリテトラフルオロエチレンによる撥水性およびカーボンブラック表面の撥水性が低下し、触媒層内部にリン酸などの電解液が深く浸透する。そのため、触媒層の三相界面の割合、三相成分の接触面積および電気化学的な反応効率が低下し、電流密度を一定にすると、電位差が小さくなる。また、局部的な電圧上昇などにより、触媒層が導電性基材から脱落する場合がある。従って、三相界面を維持しつつ、高い効率で燃料電池を長時間に亘り安定に運転することができない。

【0008】なお、触媒層の内部への電解液の浸透を抑制するためには、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂の含有量を多くすることが有用であると考えられる。しかし、触媒層に撥水性の高いフッ素樹脂を多量に含有させると、白金触媒へのリン酸などの電解液の到達が抑制される。そのため、三相界面の割合が減少し、電気化学的な反応効率を高めることができない。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、撥水性の低下を抑制し、触媒層における三相界面を長期間に亘り安定に維持できる電極触媒組成物を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、燃料電池における触媒層を長寿命化できる電極触媒組成物を提供することにある。

【0011】本発明のさらに他の目的は、高い効率で燃料電池を長時間に亘り安定に運転する上で有用な電極触媒組成物を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、前記の如き優れた特性を有する触媒層を備えた電極材およびその製造方法を提供することにある。

#### 【0013】

【発明の構成】本発明者らは、(1) フッ化ピッチが高い撥水性を有すること、(2) 固体状フッ化ピッチが溶媒可溶性であるとともに軟化点（融点）を有することに着目して鋭意検討の結果、触媒層をフッ化ピッチで処理すると、長時間運転しても、触媒層における撥水性の低下を抑制できること、三相界面が均一に形成されることを見いだし、本発明を完成した。

【0014】すなわち、本発明の電極触媒組成物は、触

媒成分、導電性粉粒体、およびフッ化ピッチを含んでいる。前記組成物は、さらに、撥水性を有する粉粒状結着性樹脂、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体などのフッ素樹脂を含んでいてもよい。フッ化ピッチは固体状粉粒体又は液状として使用してもよい。フッ化ピッチは、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂に比べて、水に対する接触角が大きく撥水性が高く、溶媒可溶性であるという特色がある。なお、白金族触媒などの触媒成分は、導電性炭素粉粒体などの導電性粉粒体に担持してもよい。

【0015】燃料電池の電極として使用できる本発明の電極材は、導電性基材に、前記組成物を含む触媒層を形成することにより製造できる。触媒層は熱処理してもよい。

【0016】なお、本明細書において、「触媒層」とは触媒成分を含む組成物により形成される層を意味し、白金触媒などの触媒成分と区別する。

【0017】電極触媒組成物は、触媒成分、導電性粉粒体、およびフッ化ピッチを含んでいる。前記触媒成分は、燃料電池において酸化還元反応を促進する種々の触媒、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、これらの合金などの白金族元素を含む白金族触媒成分などが含まれる。これらの触媒成分は一種又は二種以上使用できる。触媒成分としては、通常、白金又は白金合金を用いる場合が多い。

【0018】導電性粉粒体としては、耐蝕性および導電性の高い粉粒体、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッテンブラックなどの導電性カーボンブラック、活性炭、黒鉛などの炭素質粉粒体などが挙げられる。これらの導電性粉粒体は一種又は二種以上使用できる。これらの導電性粉粒体のうち導電性カーボンブラックを用いる場合が多い。導電性粉粒体の比表面積は、例えば、 $20 \sim 4500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $30 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。導電性粉粒体の粒径は、その種類により大きく異なるが、一般的に使用されるカーボンブラックの粒径は、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度である。

【0019】導電性粉粒体の含有量は、例えば、組成物全体に対して $10 \sim 80$ 重量%、好ましくは $30 \sim 75$ 重量%、さらに好ましくは $40 \sim 70$ 重量%程度である。

【0020】酸化還元反応および電気エネルギーへの変換効率を高めるため、前記触媒成分は、導電性粉粒体に担持されているのが好ましい。なお、触媒成分が担持された導電性粉粒体には、触媒成分が担持されていない導電性粉粒体が混在していてもよい。触媒成分を担持した導電性粉粒体は、慣用の方法、例えば、導電性粉粒体に

触媒成分の溶液を噴霧、浸漬などの方法により担持させたり、導電性粉粒体と触媒成分の溶液とを混練し、乾燥し、必要に応じて焼成したり、還元反応に供することにより得ることができる。触媒成分の担持量は、例えば、触媒成分と導電性粉粒体との合計量に対して1~25重量%、好ましくは5~20重量%程度である。

【0021】そして、多孔質な触媒層の撥水性を長期に亘り維持するため、本発明の電極触媒組成物は、フッ化ピッチを含んでいる。フッ化ピッチは、液状であってもよいが、長時間に亘り安定に運転するため、燃料電池の作動温度において不揮発性の液体、特に不揮発性の固体状フッ化ピッチを使用する場合が多い。固体状フッ化ピッチは、特開昭62-275190号公報に開示されている。この固体状フッ化ピッチは、ピッチをフッ素ガスによりフッ素化することにより得られる。

【0022】一般に、ピッチは、芳香族縮合六員環平面が積層した層構造を有し、かつ六員環平面を構成する芳香核がメチレンなどの脂肪族炭化水素基により架橋した構造を有している。ピッチとしては、例えば、石油蒸留残渣、ナフサ熱分解残渣、エチレンボトム油、石炭液化油、コールタールなどの石油系または石炭系重質油を蒸留し沸点200℃未満の低沸点成分を除去したピッチ、さらにこのピッチに熱処理や水添処理などを施したピッチなどが挙げられる。より具体的には、ピッチには、例えば、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、水素化メソフェーズピッチ、石油系または石炭系重質油を蒸留し低沸点成分を除去した後、生成したメソフェーズ球体からなるメソカーボンマイクロビーズなどが含まれる。

【0023】固体状フッ化ピッチは、例えば、ピッチとフッ素とを0~350℃程度で反応させることにより得られる。より具体的には次のような方法が挙げられる。

【0024】(1) ピッチとフッ素ガスとを、約0~約350℃の温度で直接反応させる方法。好ましい反応温度はピッチの軟化点以下の温度である。フッ素圧は、特に限定されないが、例えば、0.07~1.5気圧の範囲が一般的に用いられる。この反応において、フッ素ガスはそのまま用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオンなどの不活性ガスで希釈して用いてもよい。

【0025】得られたフッ化ピッチは、実質的に炭素原子およびフッ素原子からなり、F/C原子比は、例えば、0.5~1.8程度である。このようなフッ化ピッチは、下記(a)、(b)、(c)及び(d)の特性を示す。

【0026】(a) 粉末X線回折において $2\theta = 13^\circ$ 付近に最大強度のピークを示し、 $2\theta = 40^\circ$ 付近に前記ピークよりも強度の小さいピークを示す

(b) X線光電子分光分析において、290.0±1.0eVにCF基に相当するピーク、及び292.5±0.9eV付近にCF<sub>2</sub>基に相当するピークを示し、CF基に相当するピークに対するCF<sub>2</sub>基に相当するピー

クの強さの比が、0.15~1.5程度である

(c) 真空蒸着によって膜を形成することができる

(d) 30℃において水に対する接触角が141°±8°である。

【0027】前記固体状フッ化ピッチは、白色乃至黃白色もしくは褐色の固体であり、耐水性、耐薬品性に優れ、非常に安定な化合物である。

【0028】さらに、フッ化ピッチは、透明な樹脂状の形態を得ることもできる。このような透明樹脂状のフッ化ピッチは、例えば、(2) フッ化ピッチをフッ素ガス雰囲気下、0.1~3℃/分程度、好ましくは0.5~1.5℃/分程度の昇温速度で250~400℃程度にまで昇温し、所定時間、例えば、1~18時間程度、好ましくは6~12時間程度反応させることにより得ることができる。得られた透明樹脂状フッ化ピッチは、例えば、次のような特性を示す。

【0029】(e) F/C=1.5~1.7

(f) 波長250~900nmにおける光透過率：90%以上

(g) 平均分子量：1500~2000

(h) 軟化点：150~250℃

これらのフッ化ピッチは一種又は二種以上使用できる。好ましいフッ化ピッチには、前記(1)の方法により得られるフッ化ピッチ、前記(2)の方法により得られる透明樹脂状のフッ化ピッチが含まれる。

【0030】固体状フッ化ピッチの軟化点又は融点は、例えば、100℃以上、好ましくは125~400℃、さらに好ましくは150~350、特に200~350℃程度である。固体状フッ化ピッチの軟化点又は融点は、燃料電池の作動温度に応じて選択でき、燃料電池の作動温度よりも高い軟化点又は融点を有するフッ化ピッチを用いるのが好ましい。

【0031】前記フッ化ピッチは、化学的に不活性で耐蝕性および耐熱性が高く、軟化点(融点)を有するとともに、溶融粘度は小さい。しかも、フッ化ピッチは、ポリテトラフルオロエチレンよりも撥水性が高いという特徴がある。そのため、フッ化ピッチを粉粒体として触媒層に含有させて、加熱又は焼成処理することにより、多孔質触媒層の微細な細孔や導電性粉粒体の表面に均一に浸透、拡散又は含浸させることができ、従来利用できなかつた微細な細孔なども電極反応に有効に利用できる。また、前記触媒成分、導電性粉粒体および撥水性接着樹脂で構成される三相界面の有効面積および三相成分の接触効率を大きくできるとともに、三相界面に、リン酸などに対する高い耐電解液性および高い撥水性を付与できる。さらに、ポリテトラフルオロエチレンにより形成される撥水流路(通路)よりも、さらに微細な径の撥水流路を形成できるので、微小な三相界面を形成し、均一な電気化学的反応を行なうことができる。そのため、3相

40

界面を長期間に亘り安定に維持でき、局部的な電圧上昇

50

などが発生せず、触媒層を長寿命化できるとともに、三相成分の接触割合を高め、電気エネルギーへの変換効率を高めることができる。

【0032】前記固体状フッ化ビッチを粉粒体として用いる場合、フッ化ビッチの粒子径は、触媒層内の分散性および浸透性などを損なわない範囲であればよく、例えば、平均粒子径 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01\sim1.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.01\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 程度、特に $0.01\sim3\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

【0033】また、加熱又は焼成温度は、固体状フッ化ビッチが拡散浸透可能な温度であればよく、固体状フッ化ビッチの軟化点又は融点以上の温度、好ましくは $200\sim400^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $250\sim380^\circ\text{C}$ 程度である。

【0034】なお、前記フッ化ビッチの撥水性は、反応条件、フッ素化度などによりコントロールでき、 $30^\circ\text{C}$ において水に対する接触角は、液滴法において、ポリテトラフルオロエチレンが $105^\circ$ 程度であるのに対して、例えば、 $110^\circ$ 以上、好ましくは $120^\circ$ 以上（例えば、 $120^\circ\sim150^\circ$ ）、さらに好ましくは $125\sim150^\circ$ 程度である。

【0035】さらに、前記フッ化ビッチは、ポリテトラフルオロエチレンと異なりフッ素系溶媒に可溶であるという特色がある。また、フッ化ビッチの溶液粘度も小さい。そのため、固体状フッ化ビッチは溶媒に溶解又は分散させた溶液又はエマルジョンなどの分散液として使用してもよい。フッ化ビッチを溶液又は分散液として使用すると、粉粒状フッ化ビッチを用いる場合に比べて、多孔質触媒層の細孔や導電性粉粒体の表面への浸透性又は含浸性をさらに高めることができ、より均一で微細な三相界面を形成できる。そのため、3相界面をさらに長期間に亘り安定に維持でき、触媒層を長寿命化できるとともに、三相成分の接触割合を高めることができる。

【0036】前記固体状フッ化ビッチを溶解又は分散する溶媒としては、例えば、モノクロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロエタン、モノクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、モノクロロベンタフルオロエタン、ヘキサフルオロベンゼン、バーフルオロアルカン類、バーフルオロアルキルアミン類などの各種フッ素系化合物、クロロトリフルオロエチレンなどのフッ素含有モノマーの低重合物、特開平2-271907号公報に開示されている液状フッ化ビッチなどの各種のフッ素系溶媒が挙げられる。これらの溶媒は一種又は二種以上使用してもよい。

【0037】前記のように、従来のフッ素樹脂に比べてフッ化ビッチは、高い撥水性を示すとともに、浸透性が高いので、少量であっても大きな撥水性を付与できる。そのため、フッ化ビッチの使用量は、フッ化ビッチの使用形態、使用方法などに応じて広い範囲で選択でき、例

えば、組成物全体の $0.1\sim50$ 重量%、好ましくは $1\sim40$ 重量%、さらに好ましくは $2\sim30$ 重量%程度である。

【0038】さらに、電極触媒組成物は、触媒層に撥水性を付与し、ガス透過性や拡散性を確保するため、撥水性を有する粉粒状結着性樹脂を含むのが好ましい。撥水性を有する結着性樹脂には、フッ素樹脂、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロオエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニリデンフルオライドなどが含まれる。

【0039】好ましいフッ素樹脂には、耐熱性の高い樹脂、例えば、融点 $250^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $260\sim350^\circ\text{C}$ 程度のフッ素樹脂、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体が含まれる。特に好ましいフッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレンである。

【0040】撥水性を有する結着性樹脂は、通常、粉粒状で使用される。粉粒状結着性樹脂の粒径は、例えば、 $0.1\sim30\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、エマルジョンなどの分散体として使用することもできる。

【0041】撥水性を有する結着樹脂の含有量は、触媒層に多孔質流路を形成でき、かつ撥水性を付与できる範囲で適当に選択され、例えば、組成物全体に対して $5\sim60$ 重量%、好ましくは $10\sim50$ 重量%、さらに好ましくは $20\sim40$ 重量%程度である。

【0042】本発明の好ましい電極触媒組成物には、白金族触媒成分などの触媒成分を担持する導電性炭素粉粒体（例えば、導電性カーボンブラック） $10\sim80$ 重量%、撥水性を有する粉粒状結着性樹脂（例えば、粉粒状ポリテトラフルオロエチレン） $5\sim60$ 重量%、及び $30^\circ\text{C}$ において水に対する接触角 $120^\circ$ 以上のフッ化ビッチ $1\sim40$ 重量%を含む組成物が含まれる。

【0043】なお、本発明の組成物において、触媒成分、導電性炭素粉粒体は、必要に応じて粉粒状結着性樹脂とともに、塗布、含浸、加熱、蒸着などの種々の方法を利用して、フッ化ビッチにより処理されていてよい。

【0044】また、触媒組成物は、電極反応に不活性な種々の添加剤、例えば、充填剤、炭素繊維、活性炭素繊維などの導電性繊維、撥水性を有する繊維（例えば、ポリテトラフルオロエチレン繊維など）などを含んでいてよい。

【0045】本発明の電極触媒組成物は、触媒層におい

て三相界面を長期間に亘り維持でき、高い撥水性が付与された電極材を得る上で有用である。電極材は、前記組成物を用いて、導電性基材に触媒層を形成することにより得られる。燃料電池において、電極材は、多孔質でガス透過性を有するガス拡散電極材である場合が多い。

【0046】前記導電性基材には、ガス透過性および導電性を有する種々の多孔質導電性基材、例えば、メソカーボンマイクロビーズを賦活することにより得られる光学的異方性多孔質炭素微小粒状活性炭100重量部に対して、フェノール樹脂などの炭化又は黒鉛化可能な結合剤20～500重量部、および炭素繊維又は炭素繊維化可能な繊維0～500重量部を混合し、圧縮成形した後、炭化又は黒鉛化することにより得られる基材（特開平5-166513号公報）、炭素繊維又は炭素繊維化可能な繊維の短纖維20～50重量%、フェノール樹脂などの炭化収率40～75重量%の結合剤15～50重量%、および熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂のうち炭化収率30重量%以下の有機粒状物質（気孔形成剤）30～60重量%を含む抄紙構造の炭素質予備成形体を炭化又は黒鉛化することにより得られる基材（特開平5-205750号公報）などが含まれる。

【0047】導電性基材は、例えば、特開平5-325984号公報に開示されているように、炭素繊維又は炭素繊維化可能な繊維の短纖維10～60重量%、フェノール樹脂などの炭化収率40～85重量%の結合剤10～60重量%、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂のうち炭化収率30重量%以下の有機粒状物質（気孔形成剤）15～60重量%、および繊維状バインダー10～30重量%を含む抄紙構造の炭素質予備成形体を炭化又は黒鉛化することにより得られる基材であってもよい。

【0048】さらに、導電性基材は、熱伝導性を高めるため、炭素繊維化可能な繊維及び／又は炭素繊維100重量部に対して、炭化収率40～75重量%の炭化又は黒鉛化可能な結合剤20～250重量部、およびピッチ10～250重量部を含む抄紙構造の予備成形体を炭化又は黒鉛化することにより得られる基材であってもよい。前記ピッチとしては、150～400℃程度の軟化点を有する等方性ピッチや異方性ピッチが使用できる。前記予備成形体は、繊維100重量部に対して、有機粒状物質（気孔形成剤）、例えば、熱硬化性樹脂の硬化物からなる有機粒状物質や、ピッチを含む熱硬化性樹脂の硬化物からなる有機粒状物質10～500重量部を含んでいてもよい。さらに、炭素繊維化可能な繊維を使用することにより、ガス透過性などを高めてもよい。

【0049】好ましい導電性基材には、例えば、ガス透過率( $m^1 \cdot mm / h \cdot cm^2 \cdot Aq$ )が850以上（好ましくは1000～4000、さらに好ましくは1500～3500程度）、厚み方向の熱伝導率( $kca / m \cdot h \cdot ^\circ C$ )が2.0以上（好ましくは3.0～10.0程度）の多孔質炭素材が含まれる。この多孔質

炭素材の曲げ強度( $kg/cm^2$ )は130以上（好ましくは150～400程度）であってもよく、圧縮強度( $kg/cm^2$ )は50以上（好ましくは50～200程度）であってもよい。

【0050】前記導電性基材の一方の面に形成された触媒層は、種々の方法により形成できる。例えば、①前記組成物が、溶媒を含む塗布可能な流動性組成物、例えば、分散液、スラリーやペーストなどである場合には、慣用の方法、例えば、コーティング、ディッピングなどの方法により導電性基材を塗布し、乾燥することにより触媒層を形成できる。また、ポリエチレンテレフタレートなどのフィルムやシートに、前記組成物を塗布した後、導電性基材の一方の面に転写することにより、触媒層を形成してもよい。

【0051】また、②導電性基材の一方の面に、触媒成分、導電性粉粒体（特に、触媒成分が担持された導電性炭素粉粒体）および撥水性を有する粉粒状結着性樹脂を含む層を形成した後、フッ化ピッチで処理することによっても触媒層を形成できる。フッ化ピッチによる処理に際しては、フッ化ピッチが溶媒可溶性であることを利用して、フッ化ピッチの溶媒溶液又は分散液を用いて、噴霧、塗布、浸漬などの方法で前記層を処理し、乾燥してもよく、フッ化ピッチが蒸着性を有することを利用して、前記噴霧などの処理方法に代えて、フッ化ピッチを前記層に対して蒸着処理してもよい。さらに、フッ化ピッチが軟化点又は融点を有することを利用して、フッ化ピッチを含む層を加熱することにより、フッ化ピッチを触媒層の細孔などに浸透または拡散させてもよい。フッ化ピッチの溶液を用いる方法は、均一な処理を簡便に行なうことができるという利点がある。

【0052】なお、フッ化ピッチによる処理は、触媒成分、導電性粉粒体および撥水性を有する粉粒状結着性樹脂を含む層を形成し、熱処理した後で行なってもよい。熱処理は、撥水性を有する粉粒状結着性樹脂が融着し、ガス透過性多孔質触媒層を形成できる温度、例えば、200℃以上、好ましくは250～400℃程度で行なうことができる。

【0053】また、③触媒層は、前記のような方法によらず、必要に応じて撥水性を有する粉粒状結着性樹脂とともに、触媒成分、導電性粉粒体およびフッ化ピッチをシート状に形成し、得られたシートを導電性基材の一方の面に積層することにより形成してもよい。

【0054】なお、フッ化ピッチを含む層は、フッ化ピッチを触媒層の細孔や導電性粉粒体の表面に均一に浸透拡散させるため、焼成などにより熱処理する場合が多い。また、触媒層を構成する成分として撥水性を有する粉粒状結着性樹脂を用いる場合には、粉粒状結着性樹脂を結着し、触媒層に多数の細孔を形成するため、焼成などにより熱処理するのが好ましい。熱処理温度は、フッ化ピッチの軟化点や融点、粉粒状結着性樹脂の軟化点や

11

融点に応じて選択でき、例えば、200℃以上、好ましくは250~400℃、さらに好ましくは250~380℃程度である。このような熱処理により、フッ化ピッチは、触媒層の細孔や導電性粉粒体の表面に均一に浸透拡散し、三相界面が精度よく形成された触媒層が形成される。また、接着性樹脂を含む層を加熱焼成などにより熱処理すると、粉粒状接着樹脂が互いに接合してバインダーとして機能させ、触媒層を一体化できる。なお、熱処理は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、または真空中で行なわれる。

【0055】前記触媒層は、導電性基材のうち、燃料電池においてリン酸などの電解液側の面に形成してもよい。なお、前記導電性基材のうち触媒層と反対側の面には、導電性基材の細孔を通じて燃料を電解液側へ供給するための溝状などのガス流路を形成してもよい。

【0056】好ましい電極材において、多孔質導電性基材の一方の面には、①白金族触媒成分を担持する導電性炭素粉粒体（例えば、導電性カーボンブラック）、撥水性を有する粉粒状接着性樹脂（例えば、粉粒状ポリテトラフルオロエチレン）、及び30℃において水に対する接触角110°以上のフッ化ピッチで構成された触媒層、②白金族触媒成分を担持する導電性炭素粉粒体、撥水性を有する粉粒状接着性樹脂がフッ化ピッチにより処理された触媒層が形成されている。

【0057】なお、電極材の触媒層において、フッ化ピッチは、含浸、加熱溶融などの処理方法により、多孔質触媒層の微細な細孔や空隙部に浸透又は拡散している。そのため、未だ有効に利用されていなかった細孔や空隙部にも三相界面を形成でき、三相界面の面積を増大させ、均質で微細な三相界面を利用して、三相成分の接触効率を高めることができる。

【0058】これらの触媒層において、各成分の割合は、白金族触媒成分などの触媒成分を担持する導電性炭素粉粒体10~80重量%、撥水性を有する粉粒状接着性樹脂5~60重量%、及びフッ化ピッチ1~40重量%程度である。

【0059】本発明の電極材は、燃料電池の種々の電極、例えば、水素-酸素燃料電池、メタノール-空気燃料電池などの陰極および陽極として利用できる。また、燃料電池においては、リン酸などの種々の電解液が使用でき、電解液は、水系に限らず非水系であってもよい。

#### 【0060】

【発明の効果】本発明の電極触媒組成物は、フッ化ピッチを含んでいるので、撥水性の低下を抑制し、触媒層における三相界面を長期間に亘り安定に維持できる。また、燃料電池における触媒層を長寿命化できる。そのため、高い効率で燃料電池を長時間に亘り安定に運転する上で有用である。

【0061】本発明の電極材は、前記の如き優れた特性を有する触媒層を備えているので、燃料電池を長時間に

12

亘り安定に運転する上で有用である。

【0062】本発明の方法によれば、前記の如き優れた特性を有する触媒層を備えた電極材を簡便な方法で製造できる。

#### 【0063】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

#### 【0064】フッ化ピッチ（1）の調製

軟化点100℃、キノリン不溶分0.2重量%、ベンゼン不溶分30重量%のコールタールピッチに2倍量の水素化アントラセン油を添加し、430℃で90分間加熱した後、減圧下、300℃で水素化アントラセン油を除去して還元ピッチを得た。得られた還元ピッチに窒素ガスを導入して低分子量成分を除去し、400℃で5時間熱重合し、軟化点300℃、キノリン不溶分60重量%、ベンゼン不溶分9.8重量%、メソフェーズ含有量90重量%以上のメソフェーズピッチを得た。

【0065】得られたピッチ50gをニッケル製反応容器に仕込み、系内を真空排気し、アルゴンガスで満した。

次いで、フッ素20%およびアルゴン80%の混合ガスを、70℃、平均流速650cc/分の速度で流通させ、20時間反応させたところ、144gのフッ化ピッチが得られた。元素分析の結果、フッ化ピッチの組成式はCF1.38であり、軟化点=260℃、数平均分子量=約3300、30℃における水に対する接触角=145°であった。なお、接触角は、FACE接触角計（協和界面科学（株）性、CA-A型）を用い、液滴法により測定した。

【0066】得られたフッ化ピッチを250℃、10to30で10時間熱処理した後、粉碎し、平均粒径1.3μmのフッ化ピッチ微粒子（以下、フッ化ピッチ（1）という）を得た。

#### 【0067】フッ化ピッチ（2）の調製

上記メソフェーズピッチに代えて、ピッチ（三菱瓦斯化学（株）製、ピッチARA24、軟化点290℃、ヘキサン不溶成分98.4重量%、ビリジン不溶成分4.5.7重量%）50gを用いる以外、上記フッ化ピッチ（1）の調製法と同様にして、フッ化ピッチ143gを得た。元素分析の結果、フッ化ピッチの組成式はCF1.33であり、軟化点=250℃、数平均分子量=約3100、30℃における水に対する接触角=145°であった。

【0068】得られたフッ化ピッチを250℃、10to30で10時間熱処理した後、粉碎し、平均粒径1.3μmのフッ化ピッチ微粒子（以下、フッ化ピッチ（2）という）を得た。

#### 【0069】実施例1~4

塩化白金酸溶液中に、アセチレンブラック超微粒子（粒径0.1~0.3μm、平均粒径0.2μm）を混入し、還元することにより、アセチレンブラックに対して

10重量%の白金触媒を担持した白金担持アセチレンブラックのスラリーを調製した。白金触媒担持アセチレンブラックのスラリー、フッ化ピッチ(1)およびフッ化ピッチ(2)、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含む分散液を混合し、固形分換算で、表に示す割合のペーストを調製した。

【0070】そして、得られたペーストを、多孔質炭素質基材(10cm×10cm、厚み1.2mm)にへらを用いて塗布し、100℃で3時間乾燥した後、不活性ガス雰囲気下、290℃で2時間焼成し、電極材を作製した。なお、各電極材における白金触媒の量は、0.5mg/cm<sup>2</sup>である。

#### 【0071】実施例5~8

カソード触媒(エヌ・イーケムキャット製、PC10FA)50重量部とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)25重量部又は40重量部とを混練して圧延し、電極用シートを調製し、不活性ガス雰囲気下、350℃で30分間焼成することにより、厚み0.3mmの触媒シートを作製した。

#### 【0072】得られた触媒シートに、フッ化ピッチ

(1)およびフッ化ピッチ(2)のヘキサフルオロベンゼン溶液を、それぞれ含浸させた後、ヘキサフルオロベンゼンを除去し、フッ化ピッチで処理した。なお、各フッ化ピッチは、固形分換算で、表に示す割合で含浸させた。フッ化ピッチ(1)を含浸させた触媒シートは300℃で、フッ化ピッチ(2)を含浸させた触媒シートは275℃で、それぞれ不活性ガス雰囲気下で焼成した。

【0073】そして、多孔質炭素質基材(100mm×100mm、厚み1.2mm)に、フッ化ピッチで処理した各触媒シートを接着することにより、電極材を作製した。なお、各電極材における白金触媒の量は、0.5mg/cm<sup>2</sup>である。

#### 【0074】比較例1~3

フッ化ピッチを用いることなく、白金触媒担持アセチレンブラックのスラリー、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含む分散液を表に示す割合で混合する以外、実施例1~4と同様にして電極材を作製した。

#### 【0075】比較例4

フッ化ピッチを用いることなく、カソード触媒とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とを表に示す割合で用いる以外、実施例5~8と同様にして電極材を作製した。

【0076】そして、実施例1~8および比較例1~4で得られた電極材を用いてカソード単極を作製し、白金メッシュを対極とし、電解液として105%リン酸を用いた図1に示す測定装置に装着して、200℃で電池特性を測定した。

【0077】この装置は、電解液としてのリン酸2を収容する槽1と、この槽1内に設けられたホルダ3とを備えている。このホルダ3は、中空筒状のケース4、ケース開口側に装着するためのカソード5、このカソードを取り付けるためのキャップ6を備えているとともに、前記ケース4には、前記カソード5に空気を供給するための空気供給口7および空気排出口8が設けられている。

【0078】前記槽1内には、白金棒10を備えたルギン毛管で構成された水素基準電極9も設けられ、この水素基準電極9には、水素ガスが水素供給ライン11から供給される。前記カソード6と水素基準電極9の白金棒10との間には、電圧計12が接続されている。また、前記リン酸液2には、対極13としての白金メッシュが浸漬され、この対極13と前記カソード6との間には、前記カソード6に過電流を負荷するための電流源14が接続されている。

【0079】測定に際しては、水素ガスを供給速度30m1/分、空気を供給速度100m1/分で供給した。また、200mA/cm<sup>2</sup>の電流を印加したときのカソード起電力(IR-free vs. RHE)を測定し、初期特性とした。電池特性の測定に際しては、電極に過負荷を与える促進試験により電極の耐久性を評価した。すなわち、電流密度を200mA/cm<sup>2</sup>から1分間かけて100mA/cm<sup>2</sup>だけ増加させて1分間保持し、次いでさらに1分間かけて100mA/cm<sup>2</sup>だけ増加させて1分間保持する操作を、電流密度が1000mA/cm<sup>2</sup>になるまで段階的に行なった後、上記とは逆に電流密度を200mA/cm<sup>2</sup>まで100mA/cm<sup>2</sup>毎に段階的に低下させるサイクルを繰返し、1サイクル毎の電圧の変化を観察した。

【0080】なお、実施例1の初期特性(初期電圧)は850mVであり、この値を100として発生電圧を相対的に評価した。結果を表に示す。表中、「-」は、リン酸液中に触媒層が脱落し始め、分極が非常に大きくなり測定不能であったことを示す。

#### 【0081】

【表1】

表

	触媒層の組成 (重量%)			発生電圧 (相対値)			
	触媒担持導電性 粉 粒 体	P T F E	フッ化ピッチの 種 類 と 量	初期特性	1サイクル	2サイクル	3サイクル
実施例1	62.5	31.25	(1) 6.25	100	100.7	99.9	99.9
実施例2	62.5	31.25	(2) 6.25	100.3	100.1	100.1	100.2
実施例3	50.0	25.0	(1) 25.0	91.9	99.5	99.5	99.5
実施例4	50.0	25.0	(2) 25.0	98.8	100.3	100.1	99.7
比較例1	50.0	50.0	-	99.9	99.2	98.4	97.2
比較例2	62.5	37.5	-	101.3	100.0	98.7	97.0
比較例3	66.7	33.3	-	102.1	100.8	99.7	98.2
実施例5	50.0	25.0	(1) 25.0	91.2	96.9	99.2	102.0
実施例6	50.0	25.0	(2) 25.0	88.3	96.8	99.2	101.5
実施例7	50.0	40.0	(1) 10.0	86.9	97.1	98.9	98.9
実施例8	50.0	40.0	(2) 10.0	93.1	98.7	100.7	99.3
比較例4	50.0	50.0	-	100.3	99.2	97.9	96.1

表より明らかなように、実施例の電極材のなかには、初期電圧が僅に低い電極材があるものの、実施例の電極材は、比較例の電極材に比べて、過負荷を与えるサイクルを繰返しても電圧の低下がなく、逆に高い電圧を発生する場合が多く、触媒層の耐久性が大きく向上している。また、比較例の電極材は、サイクル毎に電圧特性が順次低下するので、触媒層の耐久性が小さく、長時間運転に耐えることができない。

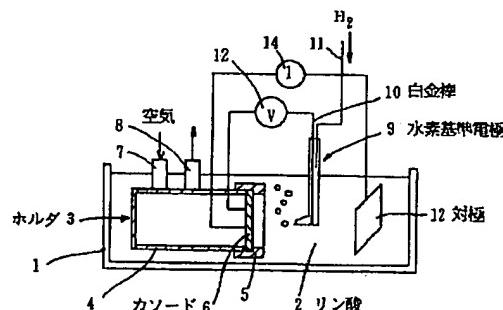
## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例で用いた測定装置の概略断面図である。

## 【符号の説明】

- 2 … リン酸
- 6 … カソード
- 7 … 空気供給口
- 11 … 水素供給ライン
- 12 … 対極
- 14 … 白金棒
- 1 … ホルダ
- 4 … カソード
- 5 … リン酸
- 8 … 空気
- 9 … 水素基準電極
- 10 … 白金棒
- 11 … 水素供給ライン
- 12 … 対極
- 14 … 白金棒

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>6</sup>

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 8/02

E 9444-4K

8/08

9444-4K

// C 0 8 L 27/12

L G L